

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-203448  
 (43)Date of publication of application : 09.09.1986

(51)Int.Cl.

G03C 1/72  
 B41M 5/26  
 G11B 7/24

(21)Application number : 60-043886  
 (22)Date of filing : 05.03.1985

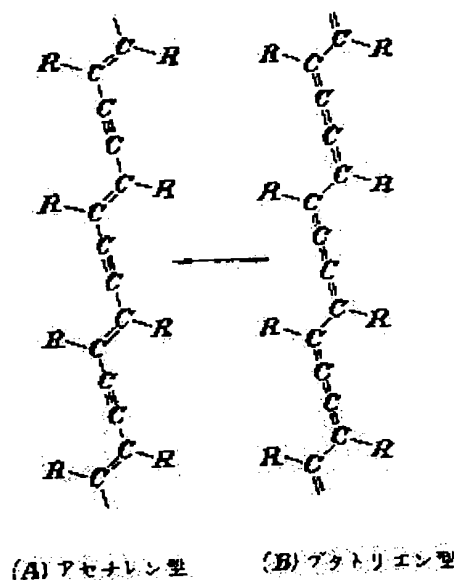
(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD  
 (72)Inventor : HANAMURA EIICHI  
 TOKURA YOSHINORI  
 TAKADA AKIO  
 ITSUBO AKIRA

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the optical contrast between the recorded and unrecorded parts by applying an optical, thermal, dynamic or electric external field to a thin polydiacetylene film formed on a substrate so as to record information on the film.

CONSTITUTION: A thin film of a diacetylene monomer is formed on a substrate by vacuum deposition, Langmuir-Blodgett's technique, coating or other method, and the monomer is polymerized with heat, light,  $\gamma$ -rays or the like to form a thin polydiacetylene film on the substrate. An optical, thermal, dynamic or electric external field is locally applied to the polydiacetylene film to cause a change in the structure of the principal chain such as the change between acetylene type and butatriene type bonds A, B. Information is recorded on the polydiacetylene film by the change. A disk, tape, film or sheet of an org. material such as polyester or polypropylene is used as the substrate of the optical recording medium.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision]



有するものが脂質の向上をはかるうえで好ましい。  
この際、入射光の50%以上の透過率を一応の選別性  
の目安とすることができ、かかる選別としては  
ガラスなどの無機材料またはポリエチレン、ポリ  
プロピレン、ポリカーボネート、強化ガラス、  
ポリイミド、ポリスチレン、ポリマレインイミ  
ド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化エ  
チレンなどのポリマーあるいはこれらの複合材  
質、コポリマー、ブレンド物などの有機材料か  
らなる円板状、テープ状、フィルム状またはウ  
ェル状などをおけることができる。一方、金属の厚板  
状から作製可能な円板状を入射させて図解する場合に  
は、銅から作製可能な円板状の外に、その無機材料または有機  
材料に金属、酸化物、有機物、酸化膜などを添加した  
円板状、テープ状、フィルム状またはシート状を  
用いることも可能である。

### 【实验准备法】

其型番は、一般的方法に準拠したのように行う。シアセチン<sup>1</sup>の $W, M_n, M_w$ をどの

【地味組】

レッド頭またはイエロー頭をどと呼ばれることもある。これらの主眼構造は後眼スベクトル、反斜スベクトル、共輪マンスベクトル、主眼屈折などによって決定される (Gregory J. Exarhos et al, J. A. C. S., 99, 4811 (1976))。

従来、A型結合とB型結合間の変化については、  
TCDU単結晶（構造： $-\text{CH}_2-\text{OCONH}-\text{O}-$ ）  
が圧力により変換されてB型結合となりA型結合への変  
化が生じること（H. Müller et al., <sup>45</sup>  
（1976））、重TCDU結晶（構造： $-(\text{CH}_2)_2-$   
 $\text{OCONH}-\text{O}-\text{H}_2-$ ）が約70℃以下でA型結合を、約  
130℃以上でB型結合を有し、その中間温度で二  
つの相を有する $\alpha$ - $\beta$ 相転移を示すこと（B. R.  
Chance et al., *J. Chem. Phys.*, <sup>67</sup>, 3616  
（1977））などが報告されている。

本邦明はギリシア・ラテン語彙に属する光學的光學、屈折、力学のまたは電氣の外邊を印加し、主として、例へばA型結合とB型結合間に媒質の變化、例へばA型結合とB型結合間に媒質の變化を生じせしめて情報の配量を行つてなる光記憶媒体に在る。

3-4-3 本館建設の要化

が、リチャードソン王儲妃とは人間結合と目  
下結合などの結合（第1図）があり、さらに  
それらより進んで平面面と非平面面との立体配置の存在  
が考えられる。またこれらの主鎖結合はフェニル  
が共有される。またこれらの主鎖結合はフェニル

**特開昭61-203448(4)**

本發明においては、この主観判定の変化の値を印外場の制御により変更することもできる。例えばA型結合とB型結合間の変化の程度は原料する光学のエネルギーあるいはエネルギーの制御によって変更することができる。(第5図、第7図、第10図、第12図)との制御法を利用すれば、1ビット内において例えばA型結合とB型結合とを $w_1$ 、 $w_2$ に対応させる通常の一次元記憶の他に、さらに多次元記憶が可能である。例えばA型結合、A、B型結合を含む(側)とB型結合と $0 \times 3$ ビットの結合状態を $a + b$ ビットの配列に対応させるような多次元記憶も可能である。 $a = 2$ の場合にはA型結合、A、B型結合を含む、A - B型結合を含む、A - B型結合を用いても追加表記することができる。

さらに説明品はポリシアセチレン薄膜に外装の印加、あるいは封却により主鎖構造の変化を生じせしめて信頼の配量の実行、その場所への再配量が可能とすることもできる。

ボリジアセチレンのA型船台とB型船台間の実  
化を例にとつて起爆の機構を説明する。

によりB型結合へ変化する。このように過程を記  
録に利用することができる。

[illegible]

第2図中のように温度に対してエントランパスを示す場合もある。かかる場合には使用温度は、 $(B \rightarrow A)$  変化温度より高く、 $T_1(A \rightarrow B)$  変化温度より低い温度領域に限定される。例えば、 $\text{H}_2\text{O}$  で、 $T_1=120^\circ\text{C}$  のように温度が $T_1$ 以下の場合には、濃度を $T_2$ と $T_1$ の間に加温して使用する必要がある。この場合には $T_2$ 以下へ冷却すれば除去することができる。

本発明にかいて電子励起状態をも使用する場合は

ポリウレタチレンのA型結合とB型結合に關する  
ポランリナルニエスルギ一合體は第3図(四)のように表  
定である。图中の曲線gは還元状態、曲線a及び  
bは電子励起状態を、 $I E_A$ 及び $I E_B$ はそれぞれA及  
 $B \rightarrow A$ への励起エネルギーを、 $I E_A^*$ 及び  
 $I E_B^*$ はそれぞれ $A \rightarrow B$ ,  $B \rightarrow A$ への酸化の活性化  
エネルギーを表わす。

[illegible]

次に再びβ状態に戻り低温状態にて安定なB型結合への変化（点射）を記す。あるいは、 $\Delta E_{\alpha}^{\beta}$  上の熱エネルギーを照らすと曲線gに沿ってB型結合へ変化（波線）する。また光学的、熱的または力学的な外場印加により周所のひずみを介してA型結合とB型結合の安定、準安定状態を入れかえることは許品・結晶間の状態遷移を利用する場合に比べて極めて高速に記述できる。

本発明は第2図に図示するものである。

例えばA型とB型のランダムシリアルエネルギー曲線の大小関係が $A > B$ 、 $A = B$ にあるものであっても、上述の説明のAとBを入れ換えても同様に記明できる。

3-1-4 吸収スペクトル、反折スペクトル  
第3図に示すようにカリブアセレンのA型結合及びB型結合の両方から近傍外偏光に於けるA型結合とB型結合のスペクトルはそれぞれ680nmと640nmの波長にピークを有し、その差は約10nmと大きく、スペクトル間の重なりも小さい。それ故にA型結合とB型結合台間の酸化による光学コントラスト（吸収係数、反射率）の酸化も極めて大きく（図4）、再生に於けるB/N比はもとより極めて有利である。反折スペクトルについても同様である。他の玉蝋結晶に於ける吸収スペクトル、反折スペクトルについても同様に測定できる。

3-4-5 外埠印加

## 特開昭61-203448(6)

ポリシアセレン薄膜に印加する外場には次のようなものがある。レーザー光等の光的外場、高周波などによる熱的外場、圧力等の力学的外場、電界などの電場の外場である。

光学的エネルギーを用いる場合、図6の光のエネルギーは、光子効果を利用する場合に、 $h\nu$ のエネルギーを有する光子が強く、ヒートアップを利用するときは特に吸収を受けることはいずれ、 $h\nu$ 以上のエネルギーを与える必要がある。好ましくは、 $180\text{nm} \sim 12\text{ }\mu\text{m}$ の波長を用いて、 $1 \times 10^{17}$  ジュール/平方メートル以上を照射する。

再生用にはB型結合スベクトルの吸収スペクトルを用いて、A型結合スベクトルの吸収スペクトルを用いて、A型結合スベクトルの光を照射する。好ましくは $380\text{nm}$ 以上、 $700\text{nm}$ 以下の波長の光である。

再生用光源としては、第3図(付図1)のエネルギーを有する光を用いることができる。

具体的光源としては、アレキサンダー、H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>レーザー、H<sub>2</sub>O-Cl<sub>2</sub>レーザー、色散レーザー、準

により行なう。光照射は薄膜の表面側、あるいは透明基板を通して薄膜からのいずれからも可能である。

次に実施例を挙げて本発明を説明する。

## 3-4-7 実施例

## (実施例1)

シアセレンモノマーとして10、12-ジインペンタコサ酸(CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CO-C≡C-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-COOH)を用いた。1.8mmをフオート型0.005mmの厚さを有して次のように作製した。イオン交換樹脂を用いて過マンガン酸カリウムで処理して有機物を除去した後にさらに二回蒸留した水を用いた。

水層はpH5.1で調整した。この水溶液、濃度が $1 \times 10^{-2}$  mol/Lになるように調整し、pHを6.1とした。調整したシアセレンモノマーを充分分析用0.1mm×2mmの板に塗布し、濃度を0.7mg/mLに調整した。塗布として乾燥、及び上述の状態で静置した石英ガラスを用いた。水面上に単分子膜を形成し、表面圧を $54\text{mN/m}$ に保持しつつ塗布を乾燥し膜を剥離した。40層を剥離し、シ

アセレンに依存し、 $3.0 \times 10^{17}$  ジュール/平方メートル以上を照射し、 $1.5 \times 10^{17}$  ジュール/平方メートルで終了した。この時の光強度は $0.15 \sim 0.08$ 及び $0.13 \sim 0.23$ であった。250nmの紫外光を照射した場合に $2.0 \times 10^{17}$  ジュール/平方メートル以上を照射し、 $1.0 \times 10^{17}$  ジュール/平方メートルで終了した。このように光学的エネルギーの制御によりA型結合よりB型結合への変換の速度(混合比)を要することができる。即ち、このA→B変換の速度依存性が明らかになった。1.0mmの紫外光(240~400nm)のピークをポリシアセレン薄膜に照射し、 $2.0 \times 10^{17}$  ジュール/平方メートルのエネルギーを照射したところには1.0mmのエネルギーが形成された。

## (実施例2)

実施例1と同様に、10、12-ジインペンタコサ酸(CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CO-C≡C-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-COOH)の1.8mmを重合したポリシアセレン薄膜を形成した。このポリシアセレンは第6図、7図に示すようにA型結合であった。第7図にこの薄膜を所定の温度まで速く $1.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇

B型結合に変化した明確なパターンが形成された。

第7図の準動よりピーク光の強さ、又は照射時間と制御することによって多次元配位及び遷移が可能であることが判明した。

## (実施例3)

シアセレンモノマーとして、10、12-ジインペンタコサ酸(CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CO-C≡C-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-COOH)を用いた。蒸留液を真空蒸留槽を用いて次のように作製した。シアセレンモノマー50mgをシリブジンポートに入れ $2 \times 10^{17}$  to  $10^{18}$  の真空下で80°Cに加熱し、25mm×25mmの石英ガラスに滴下し、厚さ1.0mmのシアセレンモノマー薄膜を作製した。

この薄膜に高圧水銀ランプにバンドパスフィルター(UV-D388)を用いて得られる紫外光(240~400nm)を20mW/cm<sup>2</sup>、30分間照射し、モノマーを重合して青色のポリシアセレン薄膜を形成した。このポリシアセレンの吸収スペクトル及び共鳴ラマンスペクトルを第8図に示す。スベクトルよりこのポリシアセレンはA

## 特開昭61-203448(6)

し、30分間保持し、つづいて速く $1.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した時の638nmにおける光強度の変化を示す。80°C以上昇温した場合に光強度は0.15減少し、再び室温まで冷却しても光強度は減少しなかった。80°C以上昇温したサンプルは第6図に示すようにほぼ完全にB型結合に変化していた。60°C、70°Cに昇温した場合に、吸収スペクトルはA型結合よりB型結合へ近づいて行くが、再び室温まで冷却するとヒステリシスを示しつつ部分的にA型結合に戻り室温付近で安定なA、B型混合結合に変化した。

このように熱エネルギー制御によりA型結合よりB型結合への変換の速度(混合比)を要することが判明した。

アレキサンダー光(488nm)をポリシアセレン薄膜に照射した。 $1 \times 10^{17}$  W/平方メートルを照射したポリシアセレンは吸収スペクトルよりA型結合よりB型結合へ変換していた。4.0mmのアレキサンダー光(5145Å)ピークをポリシアセレン薄膜に照射しつつ照射したところには $1.0\text{mm}$ のエネルギーが

型結合であった。

次に紫外光(240~400nm)を、さらにポリシアセレン薄膜に照射した。 $3 \times 10^{17}$  ジュール/平方メートルを照射したポリシアセレンは第8図に示すようにB型結合へ変換していた。A型結合よりB型結合への変換は、第5図と同様に原料エネルギーに依存することがわかった。 $7.0 \times 10^{17}$  ジュール/平方メートルより変換が開始し、 $2.5 \times 10^{17}$  ジュール/平方メートルで終了した(第10図)。この時の光強度の変化は638nmに於いて $1.1 \sim 0.2$ 、535nmに於いて $0.6 \sim 1.1$ であった。

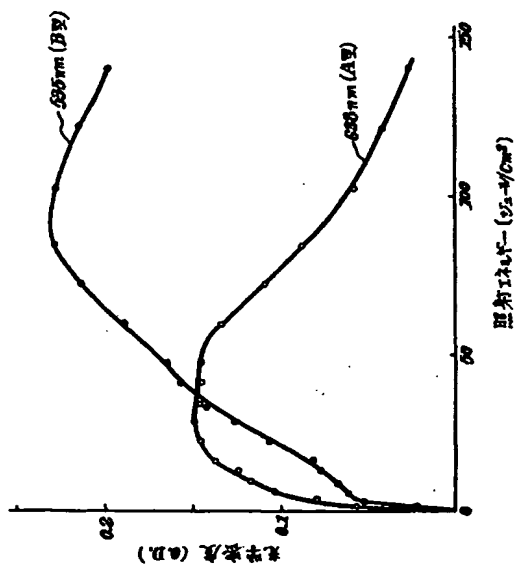
1.0mmの紫外光(240~400nm)のピークをポリシアセレンに照射しつつ照射したところには $1.0\text{mm}$ のエネルギーが形成された。

## (実施例4)

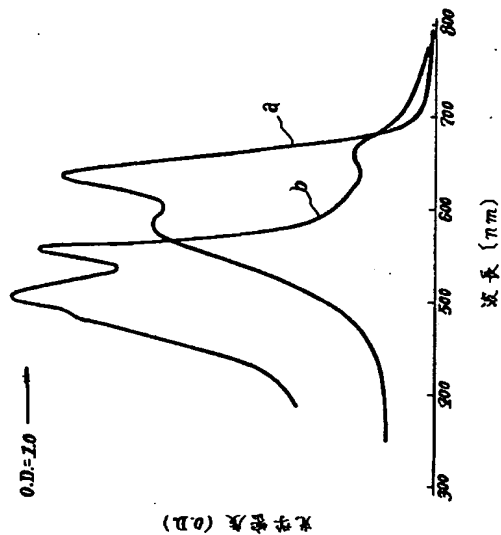
実施例3と同様に、10、12-ジインペンタコサ酸(CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-CO-C≡C-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-COOH)の蒸留液を重合したポリシアセレン薄膜を形成した。第9図、11図に示すようにこのポリシアセレンはA型結合であった。実施例2



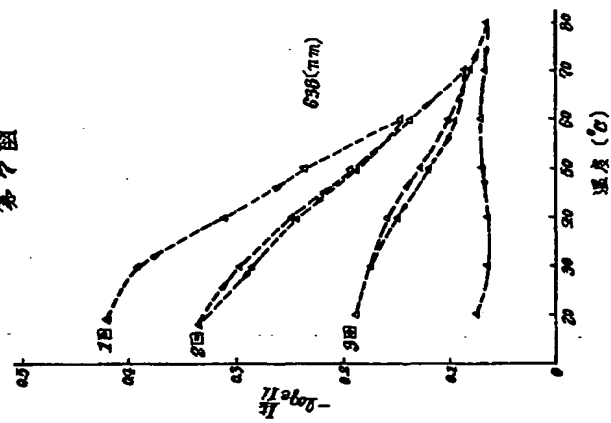
第5図



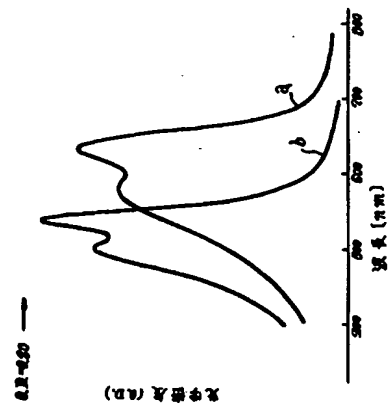
第8図



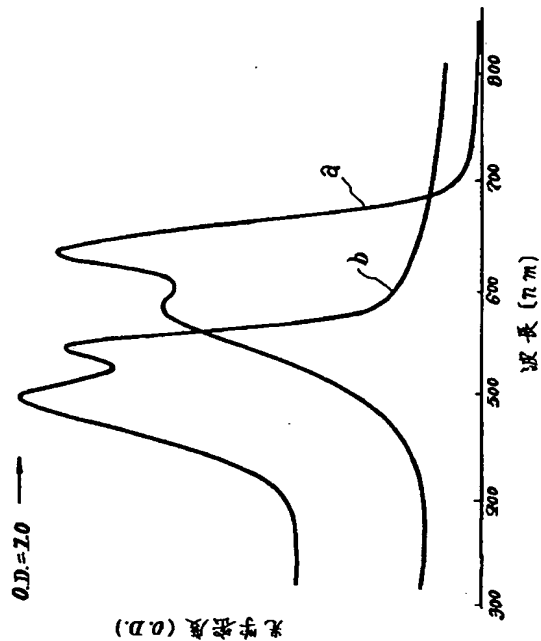
第7図



第9図



第9図



## 手続補正書(自願)

特許庁長官 郵 真 学 殿  
昭和60年4月12日

1. 事件の表示  
昭和60年 特 許 願 第 043886号

2. 発明の名称  
光配集媒体

3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人

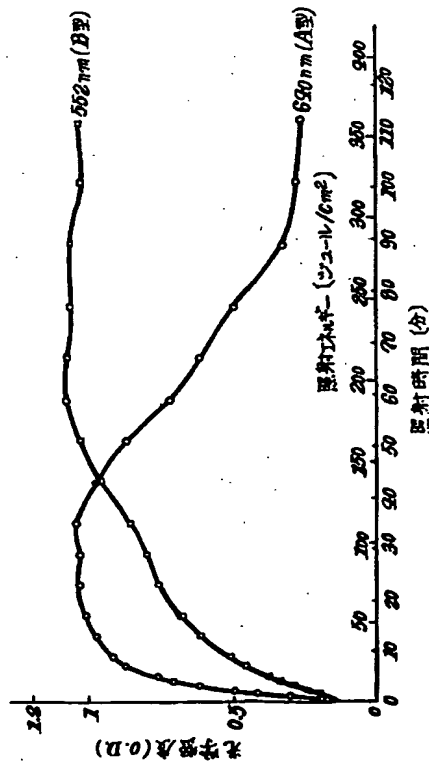
605 三菱化成株式会社

4. 代理人  
東京府大田区山王2丁目1番8号  
山王アパウエイビル 27号・214号  
〒107 電話 03(770)5391(R)  
6109 弁理士 石 戸

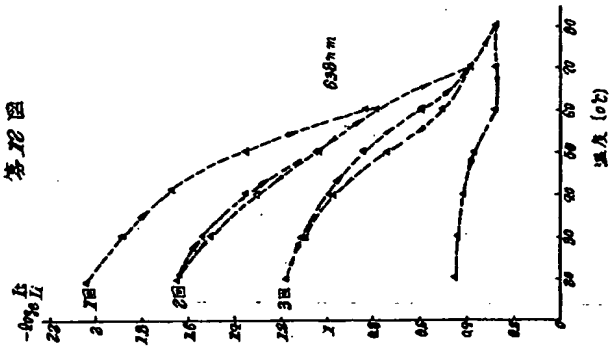
5. 補正の対象

明細書及び図面。

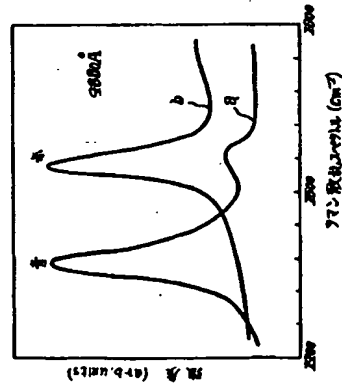
第10図



第12図



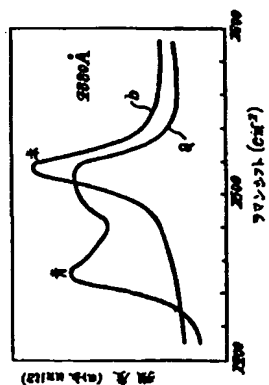
第11図



## 6. 補正の内容

- (1) 明細書第6頁10行目の「ポリジアセチレン樹脂」の次に「形成法は特に限定するものではないが、一般的に」を挿入する。
- (2) 同第8頁11行目の「マイクロバラン」を「マイクロペラランス」に、同10行目の「m」を「d」に訂正する。
- (3) 同第10頁9行目の「at el.」の次に「Ref. Cryst. Liq. Cryst...」を挿入する。
- (4) 同第11頁9行目と12行目の「A. B」を「A-B」と訂正し、同16行目の「増加により」の後に「可逆的な」を挿入し、同14行目と15行目の間に次の文を挿入する。
- 「なお、多次元性を利用して書き換えを行うこともできる。例えば上記のn=2の場合、A-B結合、A-B型重合結合を「0.1」に訂正して2重結合を行い、書き換えは書き換え単位全体をA型結合、A-B型重合結合又はA-B型重合結合とした後にA-B型重合結合又はB型結合で形成書き込みを行うことが可能である。」
- (5) 同第21頁3行目の「増加することによって」の後に「2次元及び」を、同19行目の「第8図」の後に「第11図」を挿入する。
- (6) 同第22頁5行目の「図」の後に「第11図」を挿入し、同10行目の「838 nm」を「840 nm」に、同11行目の「535 nm」を「532 nm」に訂正し、同19行目の「11図」を削除する。
- (7) 同第23頁5行目の「第11図、12図」を「第9図」に、同16行目の「1次元」を「2次元」に訂正する。
- (8) 第4図及び第11図を誤植の通り訂正する。

第5図



第11図

